

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-328818

(43)Date of publication of application : 27.11.2001

(51)Int.Cl. C01G 51/00
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 2000-147632 (71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR
MATERIALS SCIENCE
TODA KOGYO CORP
JAPAN STORAGE BATTERY
CO LTD
DENKI KAGAKU KOGYO KK
(22)Date of filing : 19.05.2000 (72)Inventor : TAKADA KAZUNORI
KONDO SHIGEO
WATANABE JUN
INADA TARO
KAJIYAMA AKIHISA
TAKAGUCHI MASARU

(54) POWDER OF LAMINAR LITHIUM-COBALT-MANGANESE OXIDE, AND METHOD
FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide powders of a laminar lithium-manganese-cobalt oxide enabling repeated charge and discharge at a high voltage, and especially useful as an active material for a positive electrode of a lithium battery.

SOLUTION: The powders of the laminar lithium-cobalt-manganese oxide are characterized by comprising solid solution of a laminar lithium-manganese oxide with a laminar lithium-cobalt oxide and the molar ratio of the cobalt to the manganese to be (45-55):(55-45).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-328818
(P2001-328818A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001.11.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード [*] (参考)
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-147632(P2000-147632)

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000.5.19)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(74) 代理人 100076820

弁理士 伊丹 健次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状リチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高電圧での繰り返し充放電が可能で、特にリチウム電極の正極活物質として有用な層状リチウムマンガンコバルト酸化物粒子粉末を提供する。

【解決手段】 層状リチウムマンガン酸化物と層状リチウムコバルト酸化物の固溶体からなり、コバルトとマンガンのモル比が45:55:55 ~45であることを特徴とする層状リチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状リチウムマンガニ酸化物と層状リチウムコバルト酸化物の固溶体からなり、コバルトとマンガンのモル比が45:55:55～45であることを特徴とする層状リチウムコバルトマンガニ酸化物粒子粉末。

【請求項2】 均一な金属イオン分布を有する請求項1記載の層状リチウムコバルトマンガニ酸化物粒子粉末。

【請求項3】 リチウム電池の高電圧正極活物質用である請求項1又は2記載の層状リチウムコバルトマンガニ酸化物粒子粉末。

【請求項4】 マンガン塩とコバルト塩とナトリウム塩を、マンガンとコバルトのモル比が45:55:55～45、ナトリウムがこれらの合計と等モルとなるように含有する水溶液を蒸発乾固させ、次いで、得られた固形物の粒子粉末を酸素含有ガス中700～900℃で焼成し、更に、得られた焼成物の粒子粉末を固相もしくは有機溶媒中でリチウム化合物と混合し、140～400℃でイオン交換することを特徴とする層状リチウムコバルトマンガニ酸化物粒子粉末の製造方法。

【請求項5】 焼成に先立って、固形物の粒子粉末を2～3.5g/mlの成形密度を有する成形体に圧縮成形する請求項4記載の層状リチウムコバルトマンガニ酸化物粒子粉末の製造方法。

【請求項6】 マンガン塩とコバルト塩をマンガンとコバルトのモル比が45:55:55～45となるように含有する水溶液と、当量以上のシュウ酸水溶液を混合することにより沈殿物を形成させ、次いで、得られた沈殿物を濾過、洗浄、乾燥した後、該乾燥粉末を空气中350～500℃で熱分解し、次いで、得られた粒子粉末とナトリウム化合物を、粒子粉末中のマンガンとコバルトとの合計と、ナトリウムとが等モルとなるように混合し、該混合粉末を酸素含有ガス中700～900℃で焼成し、更に、得られた焼成物の粒子粉末を固相もしくは有機溶媒中でリチウム化合物と混合し、140～400℃でイオン交換することを特徴とする層状リチウムコバルトマンガニ酸化物粒子粉末の製造方法。

【請求項7】 焼成に先立って、混合粉末を2～3.5g/mlの成形密度を有する成形体に圧縮成形する請求項6記載の層状リチウムコバルトマンガニ酸化物粒子粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層状リチウムコバルトマンガニ酸化物粒子粉末、すなわち、層状リチウムマンガニ酸化物と層状リチウムコバルト酸化物の固溶体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、4V以上の高電圧での繰り返し充放電が可能な、特にリチウム電池の正極活物質として有用なりチウムマンガニコバルト層状酸化物粒子粉末およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューター、携帯電話等のポータブル化の開発に伴い、その電源としての電池の需要が高まっている。特にリチウム電池は、リチウムの原子量が小さく、かつイオン化エネルギーが大きい物質であることに起因して、起電力が高く、高エネルギー密度が可能な電池が期待できることから各方面で盛んに研究が行われている。

【0003】リチウム電池に用いられる正極活物質としては、4V程度の電圧を発生させることが可能なリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等の層状酸化物がある。これらの層状酸化物では、コバルト、ニッケル等の高価な遷移金属が主な構成成分であるため、これらを安価な、鉄、マンガニ等に置き換えた層状酸化物が望まれており、その製造方法が研究されている。

【0004】また、リチウム電池正極材料においては、充放電の際に、結晶格子中のイオンサイトにリチウムイオンが電気化学的に挿入脱離する。繰り返し充放電が行われる二次電池の正極材料においては、結晶格子中のイオンサイトにリチウムイオンが電気化学的に挿入脱離を繰り返すことによって結晶格子が変形すると、リチウムイオンが挿入脱離するイオンサイトあるいは結晶格子中でのリチウムイオンの拡散経路が消失しやすく、その結果、充放電の可逆性が低くなる。すなわち、充放電の繰り返しにともない、電池特性が低下することになる。したがって、正極活物質としては、結晶構造の安定性が高い粒子粉末であることが求められる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一般に、酸化物 AMO_2 (Mは遷移金属)は岩塩型を基本とした超格子構造をとり、特に $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型とよばれる層状の LiCoO_2 や LiNiO_2 などは二次元的なりチウムイオンの拡散経路をもつ。酸化物 AMO_2 では、2種類の陽イオンが構造中に存在するため、リチウムイオンと遷移金属イオンの配列の仕方によって異なった結晶構造が現れる。Aイオンがイオン半径の大きいナトリウムの場合は、ほとんどの化合物は層状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造となる。

【0006】ところが、Aイオンがリチウムイオンの場合、遷移金属イオンの半径が小さいとき通常の固相法で層状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を得ることは困難で、スピネル構造の酸化物が生成しやすいため、このような遷移金属を構成成分とする層状酸化物を得ようとする場合、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ とリチウム化合物とのイオン交換法が用いられる。しかし、得られる層状酸化物は、遷移金属イオンの半径によって $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型または正方晶 $\gamma\text{-LiFeO}_2$ 型の対称性をとり、その境界は、マンガニと鉄付近に存在する。このことは、すなわち、マンガニや鉄イオンを構成成分に含む場合、層状構造が不安定であることを示している。そして、これに起因して、マンガニや鉄を主な構成成分とする層状結晶構造の酸化物では、良好な充放電サ

イクルを得ることが困難であるという課題を有することを示すものである。

【0007】一方、現在主流の4V級の電池より高い起電力を発生させる電池も求められており、たとえば4.5～5.0V程度の高電圧を発生させることが可能な高電圧用の正極活物質としては、リチウムマンガン酸化物スピネルの3価マンガンの一部をNi、Co、Cr、Fe等の遷移金属で置換したものや、 LiCoPO_4 に代表されるオリビン構造を有するものの材料の研究が盛んに行われており、これらの複合酸化物スピネル、オリビン酸は、コバルト、ニッケル、クロム、鉄、マンガンを含む原料粉末とリチウム化合物粉末とを混合する固相法により合成され、この合成には長時間の高温焼成が必要である。しかしながら、このような固相法においては、固相反応時の原料粉末間での反応性が低いため、高温で長時間焼成することが必要であり工業的な製造が困難である。

【0008】さらに、固相法によって得られる粒子粉末にあつては、粒子粉末中の金属イオンの分布が均一とは言いがたく、このために固溶領域の広い組成のものを得ることが困難であると共に、充分な高電圧特性が得られない課題を有している。そのため、粒子粉末中での金属イオンの分布が均一であり、充分な高電圧特性が得られるような正極活物質粒子粉末、およびそのような粒子粉末を低温で比較的短時間で合成する方法が強く要望されている。

【0009】本発明は上記実情に鑑み、組成の均一な、特にリチウム電池の高電圧正極活物質として安定に作動するリチウムコバルトマンガン層状酸化物粒子粉末を、低温・短時間で製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1は、層状リチウムマンガン酸化物と層状リチウムコバルト酸化物の固溶体からなり、コバルトとマンガンのモル比が45～55/55～45であることを特徴とする層状リチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末を内容とする。

【0011】好ましい態様として、均一な金属イオン分布を有する層状リチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末である。

【0012】好ましい態様として、リチウム電池の高電圧正極活物質用である層状リチウムコバルトマンガン酸化物である。

【0013】本発明の第2は、マンガン塩とコバルト塩とナトリウム塩を、マンガンとコバルトのモル比が45～55:55～45、ナトリウムがこれらの合計と等モルとなるように含有する水溶液を蒸発乾固させ、次いで、得られた固形物を酸素含有ガス中700～900℃で焼成し、更に、得られた焼成物の粒子粉末を固相もしくは有機溶媒中でリチウム化合物と混合し、140～400℃でイオン交換することを特徴とする層状リチウムコバルトマンガン

酸化物粒子粉末の製造方法を内容とする。

【0014】好ましい態様として、焼成に先立って、固形物の粒子粉末を2～3.5g/mlの成形密度を有する成形体に圧縮成形する。

【0015】本発明の第3は、マンガン塩とコバルト塩をマンガンとコバルトのモル比が45～55:55～45となるように含有する水溶液と、当量以上のシュウ酸水溶液を混合することにより沈殿物を形成させ、次いで、得られた沈殿物を濾過、洗浄、乾燥した後、該乾燥粉末を空气中350～500℃で熱分解し、次いで、得られた粒子粉末とナトリウム化合物を、粒子粉末中のマンガンとコバルトの合計と、ナトリウムとが等モルとなるように混合し、該混合粉末を酸素含有ガス中700～900℃で焼成し、更に、得られた焼成物の粒子粉末を固相もしくは有機溶媒中でリチウム化合物と混合し、140～400℃でイオン交換することを特徴とする層状リチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末の製造方法を内容とする。

【0016】好ましい態様として、焼成に先立って、混合粉末を2～3.5g/mlの成形密度を有する成形体に圧縮成形する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の層状リチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末は、層状リチウムマンガン酸化物と層状リチウムコバルト酸化物の固溶体からなり、コバルトとマンガンのモル比が45～55:55～45であることを特徴とする。コバルトとマンガンのモル比が上記以外では4.5V付近の充放電容量が減少し、充分な特性が得られない。本発明の層状リチウムコバルトマンガン酸化物は、均一な金属イオン分布を有し、特にリチウム電池の高電圧正極活物質用として有用である。

【0018】本発明の層状リチウムコバルトマンガン酸化物は、下記の本発明の第2及び第3の製造方法により、低温且つ短時間で得ることができる。

【0019】本発明の第2の製造方法は、マンガン塩とコバルト塩とナトリウム塩を、マンガンとコバルトのモル比が45～55:55～45、ナトリウムがこれらの合計と等モルとなるように含有する水溶液を蒸発乾固させ、次いで、得られた固形物を酸素含有ガス中700～900℃で焼成し、更に、得られた焼成物の粒子粉末を固相もしくは有機溶媒中でリチウム化合物と混合し、140～400℃でイオン交換することを特徴とする。

【0020】まず、マンガン塩とコバルト塩とナトリウム塩を、マンガンとコバルトのモル比が45～55:55～45、ナトリウムがこれらと等モルとなるように含有した水溶液を調製し、これを蒸発乾固させる。

【0021】本発明に用いられるマンガン塩、コバルト塩としては、それぞれ、酢酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等が好適に用いられ、またナトリウム塩としては、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、水酸化物等が好適に用いられる。これらの塩は、それぞれ単独または必要に

応じ2種以上組み合わせて用いられる。

【0022】具体的には、マンガン塩、コバルト塩、ナトリウム塩は、それぞれの水溶液を上記モル比となるように混合する方法が好ましい。これらの塩の水溶液の濃度は特に制限されないが、操作性及び経済性の観点から、通常5～20重量%程度が好ましい。これらの塩を所定のモル比で含有する水溶液は、常法により、例えばロータリーエバポレーター等のエバポレーターを用いて蒸発乾固される。

【0023】次に、蒸発乾固して得られた固形物の粒子粉末は、酸素含有ガス、例えば空气中で700～900℃で焼成される。焼成温度が700℃未満では、コバルトとマンガンが十分に固溶せず、均一な組成の粉末が得られにくい。一方、焼成温度が900℃を越えると、製造にかかるエネルギーが多大なものとなる。さらに粒成長が著しくなるために、次のイオン交換工程において、ナトリウムイオンとリチウムイオンを完全にイオン交換することが困難となる。焼成時間は通常2～20時間、好ましくは5～10時間である。

【0024】得られた焼成物〔例えば $\alpha\text{-Na}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 〕は常法により粉碎され、得られた粒子粉末は固相もしくは有機溶媒中でリチウム化合物と混合され、140～400℃でイオン交換される。

【0025】本発明に用いられる有機溶媒としては、*n*-ヘキサノール、エトキシエタノール、2-2エトキシエトキシエタノール等の高級アルコールもしくは沸点が140℃以上の有機溶媒が作業性が良好である点で好ましく用いられる。これらは単独または必要に応じ2種類以上組み合わせて用いられる。また、本発明に用いられるリチウム化合物としては、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、ハロゲン化物、*n*-ブチルリチウム等が好ましく用いられ、これらは単独または必要に応じ2種類以上組み合わせて用いられる。

【0026】好ましい方法としては、リチウム化合物を有機溶媒中に溶解させ、該溶液中に焼成物の粒子粉末を分散させる。有機溶媒中でのリチウム化合物の濃度は、通常3～10モルパーセント、好ましくは、4～6モルパーセントである。また、有機溶媒中での焼成物の粒子粉末の分散濃度は特に制限されないが、操作性及び経済性の観点から1～20重量%が好ましい。

【0027】本発明における固相でのイオン交換反応に用いられるリチウム化合物としては、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、水酸化物等が用いられる。これらは、単独または必要に応じ2種類以上組み合わせて用いられる。好ましい方法としては、リチウム化合物と焼成物の粒子粉末を混合し圧縮成形する。リチウム化合物と焼成物の粒子粉末の混合比は、通常 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mn})=2\sim20$ 、好ましくは、5～10である。

【0028】イオン交換の温度は、140～400℃である。イオン交換の温度が140℃よりも低い場合、例えば

$\alpha\text{-Na}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 中のナトリウムがリチウムに完全には交換されず、層状構造中に残存する。一方、イオン交換温度が400℃よりも高い場合、層状構造がスピネル構造に変化するため、均一な結晶構造を得ることができない。反応時間は、通常2～20時間、好ましくは、5～8時間である。ナトリウムがリチウムでイオン交換された粒子粉末は、例えばメタノール等で濾過、洗浄され、しかる後、乾燥され層状のリチウムコバルトマンガン酸化物〔例えば $\text{Li}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 〕が得られる。乾燥方法は特に制限されず、通常の乾燥方法のほかにロータリーエバポレーター、スプレードライアーなどが用いられる。

【0029】本発明の第3の製造方法は、マンガン塩とコバルト塩をマンガンのモル比が45～55/55～45となるように含有する水溶液と、当量以上のシュウ酸水溶液を混合することにより沈殿物を形成させ、次いで、得られた沈殿物を濾過、洗浄、乾燥した後、該乾燥粉末を空气中350～500℃で熱分解し、次いで、得られた粒子粉末とナトリウム化合物を、粒子粉末中のマンガンの合計と、ナトリウムとが等モルとなるように混合し、該混合粉末を酸素含有ガス中700～900℃で焼成し、更に、得られた焼成物の粒子粉末を固相もしくは有機溶媒中でリチウム化合物と混合し、140～400℃でイオン交換することを特徴とする。

【0030】先ず、マンガン塩とコバルト塩をマンガンのモル比が45～55/55～45となるように含有する水溶液と、当量以上のシュウ酸水溶液を混合することにより沈殿物を形成させる。マンガン塩、コバルト塩は上記したものを用いられる。また、これらの塩、シュウ酸の水溶液の濃度についても上記したとおりでよい。具体的には、マンガン塩水溶液とコバルト塩水溶液との混合水溶液に当量以上のシュウ酸水溶液を滴下させ、沈殿物（シュウ酸マンガンの複合物とシュウ酸コバルトの複合物）を生成させる方法が好ましい。

【0031】次いで、得られた沈殿物は濾過、洗浄、乾燥して粉末とされた後、空气中350～500℃で熱分解される。洗浄は水洗が好ましい。また、熱分解温度が350℃未満の場合、該シュウ酸塩が十分に熱分解せず、均一な粉末を得ることができない。一方、熱分解温度は500℃以下で充分であり、これを越える熱分解温度は、エネルギーコストが高くなり、工業的でない。熱分解時間は通常2～10時間、好ましくは5～10時間である。

【0032】次いで、得られた粒子粉末は、粒子粉末中のマンガンの合計と、ナトリウムとが等モルとなるように混合され、酸素含有ガス中700～900℃で焼成される。焼成温度が700℃未満では、コバルトとマンガンの固溶が十分に固溶せず、均一な組成の粉末が得られにくい。一方、焼成温度が900℃を越えると、製造にかかるエネルギーが多大なものとなる。さらに粒成長が著しくなるために、次のイオン交換工程において、ナトリ

ウムイオンとリチウムイオンを完全にイオン交換することが困難となる。焼成時間は通常5～20時間、好ましくは7～10時間である。

【0033】得られた焼成物〔例えば $\alpha\text{-Na}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 〕は、上記本発明の第1と同様、常法により粉碎され、得られた粒子粉末は固相もしくは有機溶媒中でリチウム化合物と混合され、140～400℃でイオン交換され、しかる後、濾過、乾燥される。

【0034】上記した焼成反応時において、固形物の粒子粉末又は混合粒子粉末を圧縮成形してから焼成することが好ましい。これにより、より均一性の高い組成のリチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末を得ることができる。圧縮成形して得られる成形体の密度は2g/ml以上が好ましい。成形体密度の上限は余り大きくなると製造が困難となるので通常3.5g/ml、好ましくは2.5g/mlである。また、この際に、粒子粉末に対して少量の水（1～10重量%程度）を添加すると、成形体の強度が充分となりハンドリングが容易になるとともに、組成の均一性の一層良好なりチウムコバルトマンガン酸化物が得られる。圧縮成形する方法は特に限定されず、通常のディスクペレッター、ローラーコンパクター、押出成形機等が用いられる。焼成して得られた成形体は、粉碎して粒子粉末とされる。粉碎方法は特に制限されず、通常の粉碎方法が用いられる。

【0035】本発明によって得られた層状のリチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末は、組成の均一な層状リチウムマンガン酸化物と層状リチウムコバルト酸化物の固溶体を形成しており、リチウム電池の正極活物質として用いた場合、起電力が高く、高エネルギー密度化が可能で、さらに充放電の繰り返しに対する可逆性に優れており、リチウム電池の正極活物質として好適である。

【0036】

【作用】一般に無機化合物の合成は固相法によって行われ、焼成時の反応は、原料粉末粒子同士の接点での相互拡散によって進行するものと考えられている。このような一般の酸化物粒子粉末を出発原料に用いた場合、いかに入念に混合操作を行った場合であっても、これら粒子粉末同士の凝集等によって均一な混合物を得ることは困難であり、固容量の大きな物質を得ようとする場合、焼成、粉碎の繰り返しが必要となる。さらには、長時間の焼成によりアルカリ金属が蒸発するため、これらが欠損して組成が変化しやすく、安定した品質の粒子粉末を得ることができない。

【0037】このような固相法に比べ、出発原料に水溶性の原料を選択して溶液とし、混合したものを乾燥して得られた粉末は、各元素が水溶液中での混合状態を保持しているため、均一性が極めて優れたものであり、このような粉末を焼成反応させた場合、短時間でその反応が完結するものと考えられる。

【0038】そして、種々検討の結果、マンガン塩、コ

バルト塩、ナトリウム塩を含有してなる水溶液を蒸発乾固し、該固形物の粒子粉末を酸素含有ガス中700～900℃で焼成した後、粉碎することによって短時間でその反応を完結することが可能となった。さらに、これとリチウム化合物の混合物を固相もしくは有機溶媒中にてイオン交換した後に、濾過、乾燥することによって、層状のリチウムコバルトマンガン酸化物を得ることが可能となった。

【0039】また、本発明者らは、ナトリウム等のアルカリ金属化合物とコバルトマンガン酸化物の場合、ナトリウム化合物の融点が上記遷移金属酸化物の融点よりも大幅に低く、ナトリウムの拡散のほうに、遷移金属の拡散よりも容易であり、主にナトリウムが遷移金属酸化物粒子中へ拡散することで反応が進行し、したがって、ナトリウム化合物よりも遷移金属酸化物粒子の選択が重要であり、これによって均一な反応を行うことが可能となったと考えている。

【0040】そして種々検討の結果、マンガン塩水溶液とコバルト塩を含有する水溶液と当量以上のシュウ酸水溶液を混合し、シュウ酸マンガンとシュウ酸コバルトの複合物を沈殿させ、これを濾過、洗浄、乾燥した後、該乾燥粉末を空气中350～500℃の温度範囲で熱分解することにより合成したコバルトマンガン酸化物を原料として用いると、焼成時にナトリウム化合物との反応性が向上し、短時間でその反応を完結することが可能となった。

【0041】この複合物を原料として用いることにより、反応性が向上し、短時間でその反応が完結する理由についてはいまだ明らかでないが、本発明の方法によって調製されたコバルトマンガン酸化物粒子粉末が、極めて純度が高く、不純物濃度が著しく低いことに起因しているものと考えられる。さらには、コバルトとマンガンの、イオン状態で混合された水溶液中での状態を保持しているため、組成の均一性が極めて優れたものであり、この均一性に起因して、例えば、得られる $\alpha\text{-Na}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ 中で均一な金属イオン分布を持った粒子を生成することができるものと考えられる。さらに、このようにして得られた $\alpha\text{-Na}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ とリチウム化合物の混合物を固相もしくは有機溶媒中にてイオン交換した後に、濾過、乾燥することによって、層状のリチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末を得ることができるものと考えられる。

【0042】本発明において、層状のリチウムコバルトマンガン酸化物を得る際、一旦、例えば $\alpha\text{-Na}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ を合成し、これに含まれるナトリウムイオンをイオン交換法によってリチウムイオンと交換することは重要である。イオン交換法を介さずに直接に固相法等によってリチウムコバルトマンガン酸化物を合成しようとすると、えられる粉末には一部スピネル型結晶構造を有するリチウムマンガンコバルトスピネル酸化物が副生

し、目的とする層状のリチウムコバルトマンガン酸化物を得ることができない。

【0043】さらに、上記の方法により得られた層状リチウムコバルトマンガン酸化物は、極めて欠陥の少ない層状構造を有しているため、層間でのリチウムイオン拡散が良好であり、リチウムイオンの挿入脱離の繰り返しに対しても層状構造が安定に保たれる。そのため、電極活物質として用いた場合、電流出力特性が高く、充放電の繰り返しに対して安定に作動するリチウム電池を構成することができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0045】実施例1

(リチウムコバルトマンガン層状酸化物の製造) 酢酸マンガン、酢酸コバルト、炭酸ナトリウムを混合モル比が、 $Mn/Co/Na=1/1/2$ である混合水溶液(各水溶液の濃度は15重量%)をロータリーエバポレーターにて蒸発乾固し、得られた固形物の粒子粉末をディスクペレッタにて圧縮処理した。次いで、該成形体(成形密度=2.5g/ml)を空气中850℃で10時間焼成した後粉碎した。得られた粒子粉末 $[\alpha-Na(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_2]$ 15gを臭化リチウムを2Mの濃度で2-2エトキシエタノール中に溶解した溶液500ml中に分散させた。しかる後、この懸濁液を150℃で6時間加熱保持し、ナトリウムとリチウムをイオン交換した後、メタノールで濾過洗浄し、空气中100℃で乾燥することにより層状のリチウムコバルトマンガン酸化物 $[Li(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_2]$ 粒子粉末を得た。

【0046】(電気化学的特性評価法) 次に、以上のようにして得られたリチウムコバルトマンガン層状酸化物粒子粉末の電極活物質としての特性を評価した。測定用正極電極として、該層状酸化物粒子粉末に、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを重量比で10%、導電材として、アセチレンブラックを重量比で30%混合して成形した。負極として金属リチウム箔を用いた。電解液には、リンフッ化リチウム($LiPF_6$)をプロピレンカーボネート溶媒中に1Mの濃度で溶解させたものを用いた。

【0047】以上の測定用正極作用電極、負極、電解質を用いて電気化学測定セルを構成した。この電気化学測定セルを用い、金属リチウム電極基準で3.5~5.2Vの電位範囲、電流0.1mA/cm²、室温にて充放電曲線を調べた。この層状酸化物粒子粉末の電気化学特性として、この充放電の電気容量を調べたところ、作動電圧は4.5V前後の高電圧であり、初期放電容量が110mAh/gで、10サイクル後の容量も100mAh/gであり、サイクル劣化は、ほとんど認められなかった。

【0048】実施例2

硫酸マンガン水溶液と硫酸コバルトの混合水溶液(Mn/Co モル比=1/1)に2.0当量のシュウ酸水溶液を滴下し、シュウ酸マンガンとシュウ酸コバルトの複合物を沈殿させ、これを濾過、水洗、乾燥した後、該乾燥粉末を空气中400℃で2時間熱分解してコバルトマンガン酸化物粒子粉末を調製した。次に、このコバルトマンガン酸化物粒子粉末と炭酸ナトリウムを混合($Mn/Co/Na=1/1/2$)して、酸素含有ガス中850℃で10時間焼成した後粉碎した。得られた粒子粉末 $[\alpha-Na(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_2]$ 15g

10 を、臭化リチウムを2Mの濃度で2-2エトキシエタノール中に溶解した溶液500ml中に分散させ、この懸濁液を150℃で6時間加熱保持し、ナトリウムとリチウムをイオン交換した後、メタノールで濾過洗浄し、空气中100℃で乾燥することにより層状のリチウムコバルトマンガン酸化物 $[\alpha-Li(Co_{0.5}Mn_{0.5})O_2]$ を得た。以上のようにして得られたリチウムコバルトマンガン層状酸化物粒子粉末の電極活物質としての特性を、実施例1と同様にして評価した。この充放電の電気容量を調べたところ、作動電圧は4.5V前後の高電圧であり、初期放電容量が100mAh/gで、10サイクル後の容量も98mAh/gであり、サイクル劣化は、ほとんど認められなかった。

【0049】比較例1

四酸化三コバルト粒子粉末と三酸化二マンガン粒子粉末、および炭酸ナトリウムを $Co/Mn/Na$ のモル比が1/1/2となるように乾式で混合し、圧縮成形(成形密度=2.5g/ml)した後、空气中850℃で60時間焼成した。得られた焼結体を粉碎した後、この粉末15gを臭化リチウムを2Mの濃度で2-2エトキシエタノール中に溶解した溶液500ml中に分散させ、この懸濁液を150℃で6時間加熱保持し、ナトリウムとリチウムをイオン交換した後、メタノールで濾過洗浄し、空气中100℃で乾燥した。以上のようにして得られたリチウムコバルトマンガン層状酸化物粒子粉末の電極活物質としての特性を、実施例1と同様にして評価した。この充放電の電気容量を調べたところ、作動電圧は4.5V前後の高電圧であり、初期放電容量が63mAh/gで、10サイクル後の容量は54mAh/gであり、サイクル劣化が認められた。

【0050】

【発明の効果】 叙上のとおり、本発明の層状岩塩型のリチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末は、組成の均一な層状リチウムマンガン酸化物と層状リチウムコバルト酸化物の固溶体を形成しており、例えば、リチウム電池の正極活物質として用いた場合、起電力が高く、高エネルギー密度化が可能で、さらに充放電の繰り返しに対する可逆性に優れており、リチウム電池の正極活物質として好適である。

【0051】 また、本発明の製造方法によれば、調製されたコバルトマンガン酸化物粒子粉末が、極めて純度が高く、不純物濃度が著しく低く、さらには、コバルトとマンガンとが、イオン状態で混合された水溶液中での状

態を保持しているため、組成の均一性が極めて優れたものであり、この均一性に起因して、例えば、得られる α -Na(Co_{0.5}Mn_{0.5})O₂ 中で均一な金属イオン分布を持った粒子を生成することができ、さらに、このようにして得*

*られた α -Na(Co_{0.5}Mn_{0.5})O₂ とリチウム化合物の混合物を固相もしくは有機溶媒中にてイオン交換することによって、層状のリチウムコバルトマンガン酸化物粒子粉末を得ることができる。

フロントページの続き

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 高田 和典

茨城県つくば市並木1丁目1番地 科学技術庁 無機材質研究所内

(72)発明者 近藤 繁雄

茨城県つくば市並木1丁目1番地 科学技術庁 無機材質研究所内

(72)発明者 渡辺 遵

茨城県つくば市並木1丁目1番地 科学技術庁 無機材質研究所内

(72)発明者 稲田 太郎

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 梶山 亮尚

広島県大竹市明治新開1番4号 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72)発明者 高口 勝

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB02 AB05 AB08

AC06 AD03 AD06 AE05

5H050 AA02 AA07 AA08 BA05 BA15.

BA16 CA08 CA09 CB12 FA17

FA19 GA02 GA03 GA08 GA10

GA12 GA16 GA27 HA02 HA08

HA14